

Aus dem Institut für gerichtliche Medizin  
und Kriminalistik der Universität Erlangen

(Direktor: Prof. Dr. Dr. E. Weinig)

# Über den Nachweis von waschaktiven Substanzen im Blut

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Medizinischen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität

E r l a n g e n

Vorgelegt von

H e l a L e i p o l d

aus

Fürth/Bayern

DISSERTATIONS-DRUCK UND VERLAG WÜRZBURG

Gedruckt mit Erlaubnis der Medizinischen Fakultät  
der Universität Erlangen



Dekan: Prof. Dr. C. Korth  
Referent: Prof. Dr. Dr. E. Weinig

Tag der mündlichen Prüfung: 27. 1. 1956.

## INHALTSVERZEICHNIS

|                      |   |
|----------------------|---|
| Einleitung . . . . . | 5 |
|----------------------|---|

### Allgemeiner Teil

|                                                          |    |
|----------------------------------------------------------|----|
| Zusammensetzung von Waschmitteln . . . . .               | 6  |
| Einteilung der waschaktiven Substanzen . . . . .         | 9  |
| Der Nachweis von waschaktiven Substanzen in Waschmitteln | 10 |

### Experimenteller Teil

|                                                   |    |
|---------------------------------------------------|----|
| A. Versuche mit waschaktiven Substanzen . . . . . | 12 |
| B. Versuche mit Blut . . . . .                    | 13 |
| Zusammenfassung . . . . .                         | 15 |
| Literaturverzeichnis . . . . .                    | 16 |



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41546223\\_0091](https://archive.org/details/IA41546223_0091)

Die Anzahl der kriminellen Schwangerschaftsunterbrechungen war in den Nachkriegsjahren erheblich angestiegen. Unter den verschiedenartigen in Laienkreisen und von berufsmäßigen Abtreibern angewendeten Methoden dürfte die Einbringung von seifenhaltigen Lösungen in die schwangere Gebärmutter auch heute noch eine der verbreitetsten Maßnahmen zur Herbeiführung eines Fruchtabganges sein. Die Bevorzugung dieser Abtreibungsart scheint darauf zu beruhen, daß sie mit einfachen und billigen Mitteln von jedermann durchführbar ist und der gewünschte Erfolg vielfach ohne Zwischenfälle eintritt.

Über die Folgen und Komplikationen eines derartigen Eingriffes liegen zahlreiche Arbeiten vor, sowohl über die klinische Diagnostik als auch über pathologisch-anatomische Veränderungen. Viele solcher Fälle bleiben unerkannt und kommen nicht in ärztliche Behandlung, da das Erscheinungsbild je nach Konzentration, Menge und Art der Deponierung der verwendeten Flüssigkeit von einer oberflächlichen Verätzung und Nekrose (BEAUFAYS, BICKENBACH, GEPPERT, RUNGE) bis zur schwersten Seifenintoxikation des Gesamtorganismus variieren kann. Klinisch treten erst Symptome in Erscheinung, wenn die Flüssigkeit in das Blut oder in die freie Bauchhöhle übergetreten ist.

Der Einbruch in die Blutbahn kann auf zweierlei Arten erfolgen. In der Mehrzahl der Fälle wird die Flüssigkeit zwischen Uteruswand und Eihäuten deponiert und gelangt erst nach Ablösen der Placenta bei beginnender Wehentätigkeit über die intervillösen Räume in die mütterliche Blutbahn. Die andere Möglichkeit ist die direkte intravasale Applikation der Seifenlösung bei Verletzung einer Vene oder eines intervillösen Raumes mit dem Injektionsinstrument. Die toxische Wirkung der in die Blutbahn gelangten Seifenlösung beruht darauf, daß eine Hämolyse herbeigeführt wird (BOCK und HEITER, HELLER), wobei nach HELLER ein Zerfall bis zu 40 % des Gesamtblutes möglich ist. Gleichzeitig kommt es durch die Wirkung der Seife bzw. ihrer Spaltprodukte zu einer Schädigung des Hämoglobinmoleküls selbst und damit zur Bildung von Hämiglobin und Hämatin (HEITER). Diese Blutveränderungen bedingen einerseits schwere Schädigungen der parenchymatösen Organe (ADAM, FASSBENDER), andererseits eine Hypoxämie der Gewebe, die bei einer Hämiglobinbildung von 60—70 % zum Tode führt. Als weitere Komplikation muß noch die durch Übertritt der Flüssigkeit in die freie Bauchhöhle entstehende Peritonitis genannt werden, auf deren Boden sich häufig eine Sepsis entwickelt (BICKENBACH, DECH, POLANO, RUNGE), welche in vielen Fällen als Todesursache angenommen werden kann. Tritt der Tod dagegen plötzlich unmittelbar nach der Einspritzung auf, so handelt es sich in der Mehrzahl der Fälle um eine Luft- oder Fettembolie.

Die Frage der Nachweisbarkeit von Seife bzw. Seifenbestandteilen in menschlichen Leichenteilen oder Abrasionsmaterial ist in der uns zur Verfügung stehenden Literatur noch nicht eingehend diskutiert worden. Der chemische Nachweis von Resten der eingebrachten Flüssigkeit, die sich

noch im Uterus oder in der Vagina befinden, wird nur in solchen Fällen möglich sein, bei denen der Eingriff kurze Zeit zurückliegt (FRAENCKEL). Das Seifenmolekül selbst unterliegt durch Wirkung der Körpertemperatur und der Körpersäfte der Hydrolyse unter Bildung von freien Fettsäuren und Alkalilauge (HELLER).

MÜLLER und PATOIR haben zum Nachweis von Seifenresten an Abtreibungsinstrumenten ein Untersuchungsverfahren angegeben, womit Seifenspuren noch in einer 4000fachen Verdünnung nachgewiesen werden können. Dies gelingt mit Hilfe folgender Reaktionen: alkalische Reaktion, bleibende Schaumbildung, Niederschlag mit Bariumchlorid, Nachweis von vegetabilischen Substanzen im Trockenrückstand und deren alkalische Reaktion, wenn sie nach Veraschen wieder in Wasser gelöst werden.

Es ist jedoch damit zu rechnen, daß außer Seife auch Seifenersatzmittel zu Abtreibungszwecken Verwendung finden. Während die bevorzugt angewendeten Kernseifenlösungen meist nur geringe Mengen von Ersatz- und Zusatzstoffen enthalten, bilden diese in vielen Schmierseifen und Waschpulvern den Hauptbestandteil. Bisher haben allerdings nur einige Autoren (BICKENBACH, DIERKS, FRITZ) über tödlich verlaufene Abtreibungsfälle mit einem Waschmittel (z. B. Persil) berichtet.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war zunächst eine Zusammenstellung der wichtigsten Seifenzusatz- und Seifenersatzmittel. Außerdem wurde im experimentellen Teil die Empfindlichkeit von einigen Nachweisreaktionen für Seifenersatzmittel geprüft und ihre Brauchbarkeit zum Nachweis in Blut untersucht.

## ALLGEMEINER TEIL

### Zusammensetzung von Waschmitteln

Noch vor wenigen Jahren war Seife der wesentlichste Bestandteil aller Waschmittel, sei es in Form von Stücken, Flocken oder Pulvern (WEIGAND). Unter Seife im chemischen Sinn versteht man Mischungen von Alkalisalzen höherer Fettsäuren, etwa von 10 Kohlenstoffatomen an. Sie werden durch Kochen der entsprechenden Fette mit Alkalilaugen oder durch Neutralisieren der freien Fettsäuren gewonnen. Die heute als „Seifen“ oder „Seifenpulver“ im Handel angebotenen Fabrikate sind aber nur zum kleinen Teil wirkliche Seifen; je nach Qualität, Preis und Verwendungszweck enthalten sie verschiedene Zusatzstoffe. Diese werden teils als Füllstoffe, teils zur Erhöhung der Waschkraft zugefügt. Eine scharfe Trennung der Nebenbestandteile in Füllstoffe, d. h. Stoffe, die lediglich zur Streckung einer Seife zugefügt werden, und in Zusatzstoffe, welche in irgendeiner Weise die Wirkung der Seife unterstützen, kann nicht getroffen werden. Von AUGUSTIN werden folgende Zusatzstoffe erwähnt: Wasserglas, Natriumsilikat, Natriumbikarbonat, Pottasche, Kaliumchlorid, Industriestärke, Kondensations- und Polymerisationsprodukte aus Harnstoff und Formaldehyd, organische Quellmittel (Zelluloseäther, Tragant, Gelatine, Pektine, Pflanzenmehle).

BERGWEIN unterscheidet zwei Gruppen von Zusatzstoffen: 1) Stoffe, die dem Seifenkörper in substantieller Beziehung artfremd sind, die aber durch rein mechanische Wirkung oder durch Absorptionsfähigkeit die Wirkung der Seife unterstützen, 2) Stoffe, welche in besonders naher Beziehung zum Seifenkörper stehen, also selbst waschaktiv sind. Zu der ersten Gruppe rechnet er unlösliche Substanzen, wie Kaolin und Talkum, sowie lösliche Stärkearten und schwache Alkalisalze, wie Borax und Natriumbikarbonat. Zu der zweiten Gruppe gehört vor allem das Natriumwasserglas, sowie die weiter unten ausführlich beschriebenen synthetischen waschaktiven Substanzen.

Als Zusatz zu qualitativ hochwertigen Waschmitteln kommen außerdem kondensierte Phosphate (Meta-, Poly-, Pyrophosphat) in Betracht (LINDNER, STÜPEL), die gleichzeitig zur Wasserenthärtung dienen.

Wichtige Zusatzstoffe sind weiterhin die Alkalisalze der Zelluloseglykolsäure, die sog. Zelluloseglykolate (z. B. Tylose, Relatin), die nicht nur zum Füllen von Kernseifen und Verdicken von Leimseifen geeignet sind, sondern auch die Waschwirkung verbessern (FOULON, RORDORF). STAWITZ konnte feststellen, daß die Tylose als Schmutzträger die reine Seife sogar übertrifft und dadurch eine Wirkungssteigerung bewirkt, daß sie die Rolle des Schmutzträgers übernimmt und eine entsprechende Seifenmenge für die Schmutzablösung frei macht. Neben der Tylose sind nach MANNECK die Rohagite (Natriumsalze der polymeren Acryl-Metaacrylsäure) von Bedeutung.

Viele Waschmittel enthalten außerdem wechselnde Mengen von Bleichmitteln in Form von Perboraten sowie die seit einigen Jahren sehr beliebten optischen Auffeller. Darunter versteht man organische Stoffe mit großer Affinität zur Spinnfaser, welche die besondere Eigenschaft besitzen, das ultraviolette Licht zu absorbieren und als sichtbares Licht zurückzuwerfen.

In neuerer Zeit haben schließlich zahlreiche synthetische Stoffe als Waschmittel bzw. Waschmittelzusätze Bedeutung erlangt. Die zur Einsparung von Fetten und Ölen angestellten Versuche hatten zum Ziel, die Waschkraft eines Waschmittels mit geringem Seifengehalt zu erhöhen, bzw. die Fettsäuren durch synthetische Substanzen zu ersetzen. Besonders in den Kriegs- und Nachkriegsjahren wurde die Produktion auf diesem Gebiet sehr gesteigert. Zunächst versuchte man die Anwendung von synthetischen Fettsäuren, die entweder durch Oxydation von Paraffinen durch den Luftsauerstoff oder aus den bei dem Fischer-Tropsch-Verfahren anfallenden synthetischen Paraffinen gewonnen wurden (BERGWEIN). In Anbetracht von Verarbeitungsschwierigkeiten dieser Fettsäuren zu Waschmitteln konnte der Fettansatz nicht allein aus synthetischen Fettsäuren gestellt werden, sondern es war nur ein Zusatz von 30—40 % zu biologischen Fetten möglich.

Weitere Untersuchungen führten zu einer Reihe von Substanzen, die in den letzten Jahren die Entwicklung der Seifen- und Waschmittelindustrie weitgehend beeinflussten und heute unter dem Namen „waschaktive Substanz“ (WAS) zusammengefaßt werden. Es handelt sich um organische Verbindungen, welche die gleiche Wirkung wie Seife besitzen,

obwohl sie keine Seifen im chemischen Sinn sind. Sie zählen nicht zu einfachen Zusatzmitteln, sondern eignen sich sowohl als selbsttätige synthetische seifenfreie Waschmittel als auch zur Kombination mit Seife. Folgende Eigenschaften werden von einem guten Waschmittel gefordert: Netz-, Schmutzablöse-, Schmutztragevermögen, Emulgier-, Dispergierfähigkeit und Oberflächenaktivität (SCHNEIDER). Da diese verschiedenen Eigenschaften bei den einzelnen Produkten verschieden stark ausgeprägt sind, wird erst durch geeignete Kombination der Substanzen untereinander, sowie durch Kombination mit Seife oder anderen Zusatzstoffen je nach Verwendungszweck eine vollkommene und zufriedenstellende Washwirkung erreicht. Besonders das „In-Lösung-Halten“ des Schmutzes wird durch die WAS nur unvollkommen erreicht, so daß als Schmutzträger die zelluloseglykolsauren Salze (Tylose, Relatin) oder die Harnstoff-Formaldehyd-Produkte zugefügt werden müssen.

Die ersten Anfänge dieser Entwicklung liegen etwa 25 Jahre zurück. Ursprünglich ging man davon aus (HETZER, WIDALY), die Fettsäuren zu verändern, indem man die wegen Kalkseifenbildung und Säureempfindlichkeit störende Carboxylgruppe entweder zu blockieren oder zu verestern suchte. Es entstanden die Monoglyceridsulfate (als „Vel“ im Handel), ferner die Fettalkoholsulfonate, die Türkischrotöle (Schwefelsäureester der Ricinusölfettsäure) und die Alkylsulfate (Schwefelsäureester der höheren Alkohole). Von diesen Produkten gibt es die verschiedensten Handelsnamen, z. B. Gardinol, Cyclanon, Texapon, Dreft, Drene. Bei uns sind sie besonders durch das alkalifreie Waschmittel „Fewa“ bekannt geworden, das im wesentlichen aus Natriumlaurylsulfat besteht.

Weiterhin gewannen eine Reihe von Kondensationsprodukten an Bedeutung, die zunächst noch Fettsäuren als Ausgangsstoff hatten. Zu diesen gehören Fettsäure-Kondensationsprodukte, wie Igepon und Hostapon (Kondensationsprodukt aus synthetischen Fettsäuren mit Taurin), sowie Kondensationsprodukte aus Fettsäurechlorid und Eiweißspaltprodukten, z. B. Lamepon. Auf rein synthetischer Basis dagegen entstanden die Äthlenoxyd-Kondensationsprodukte, von denen als wichtigste Verbindungen Igepal (ätherartige Verbindung von Äthlenoxyd mit Polyglykolresten), Sapogen und Hostapal genannt werden müssen.

Die Herstellung dieser synthetischen Reinigungsmittel erfolgt durch verschiedene Verfahren (MANNECK, WIDALY). In Amerika werden 50 % auf der Basis von Mineralölen gewonnen. Die Kohlenwasserstoffe  $C_9-C_{18}$  werden herausgelöst, chloriert und mit Benzol umgesetzt. Das so erhaltene Alkylbenzol wird sulfuriert und anschließend mit Natronlauge neutralisiert. Bei einem anderen Herstellungsverfahren für Alkylarylsulfonate werden gasförmige Olefine, wie Propylen und Butylen, unter Druck, hohen Temperaturen und bei Anwesenheit von o-Phosphorsäure zu höheren Olefinen polymerisiert und mit Schwefelsäure als Katalysator an Benzol angelagert. Derartige Produkte werden unter den Namen Santomerse, Nacconal und Orinit im Ausland verwendet. In Deutschland werden die Alkylarylsulfonate aus den bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallenden Kohlenwasserstoffen, den sog. Kogasinen, gewonnen. Zu den Kogasin-Benzol-Sulfonaten gehören u. a. Marlon und

Korenyl, sowie als weitaus wichtigste Produkte die Mersolate und Witolate (KELBER, WIDALY). Die Herstellung erfolgt durch Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor unter katalytischer Wirkung von ultravioletten Strahlen auf die Kogasine. Nach Beendigung der Reaktion werden die entstandenen Paraffin-Sulfochloride (Mersol und Witol) mit Natronlauge zu den entsprechenden Sulfonaten, den Mersolaten und Witolaten, versteift.

## Einteilung der waschaktiven Substanzen

Auf Grund der verschiedenen chemischen Struktur läßt sich eine Einteilung der WAS in ionogene und nicht ionogene Substanzen treffen (WURZSCHMITT). Nach UHL zählen zu der ersten Gruppe u. a. Fettalkoholsulfonate, Alkylarylsulfonate und Fettsäurekondensationsprodukte, zu der zweiten Gruppe die Eiweißkondensationsprodukte und die Äthylenoxydkondensate. Nach WEIGAND kann folgender kurzer Überblick über das sehr umfangreiche Gebiet der WAS gegeben werden.

### 1) Anionaktive Substanzen.

Produkte, die als gemeinsamen Bestandteil eine Sulfat- bzw. Sulfonatgruppe enthalten und deren Molekül in wässriger Lösung dissoziiert:  
z. B.  $C_{12}H_{25}OSO_3Na = \underset{\text{Anion}}{C_{12}H_{25}OSO_3^-} + \underset{\text{Kation}}{Na^+}$

Für das Zustandekommen der Waschwirkung ist der im Anion sich abspaltende langgestreckte Kohlenwasserstoffrest verantwortlich. Waschmitteltechnisch haben folgende Verbindungen dieser Gruppe Bedeutung erlangt:

Primäre Alkylsulfate, z. B. Natriumlaurylsulfat, das unter dem Namen „Fewa“ bekannt wurde,

Alkylbenzolsulfonate (Alkylarylsulfonate), z. B. das Marlon,

Alkylsulfonate, z. B. das Mersolat und Witolat, die als wichtigste Seifenersatzmittel im vergangenen Krieg eine große Rolle spielten und auch heute noch vielfach eingesetzt werden.

sekundäre Alkylsulfonate, z. B. sek. Dodecylnatriumsulfat, die erst in jüngster Zeit im Ausland bekannt wurden.

### 2) Kationaktive Substanzen.

Diese unterscheiden sich von der ersten Gruppe dadurch, daß der wirksame Kohlenwasserstoffrest bei Dissoziation im positiv geladenen Kation enthalten ist. Sie haben jedoch bisher für die Waschmittelindustrie keine Bedeutung erlangt.

### 3) Nichtionogene Substanzen.

Die in dieser Gruppe zusammengefaßten Verbindungen bilden in wässriger Lösung keine Ionen. Als wichtigste Vertreter gelten die oben erwähnten Äthylenoxydkondensationsprodukte, wie Igepal oder Sapogen.

## Der Nachweis von waschaktiven Substanzen in Waschmitteln

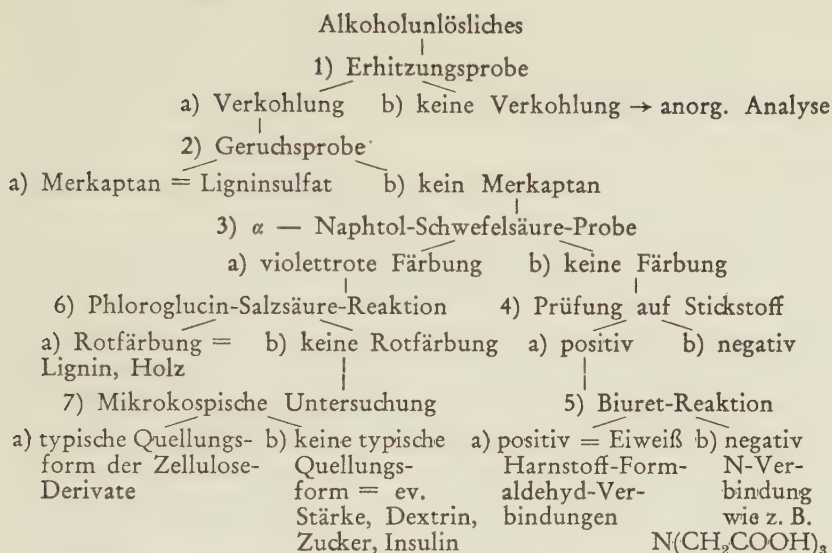
Die Analyse eines Waschmittels erfordert die Trennung der organischen waschaktiven Substanz von anorganischen Zusatz- und Aufbaustoffen. Diese kann durch geeignete Lösungsmittel erreicht werden, wobei sich nach STÜPEL Methylalkohol, Äthylalkohol, Isoamylalkohol und deren Gemische mit organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Trichloräthylen, am besten eignen. Die Extraktion erfolgt im Soxhletapparat oder durch Auskochen und Filtrieren. Extrakt und Rückstand werden anschließend getrennt auf ihre Bestandteile untersucht.

Aus den Alkylsulfaten, Türkischrotölen und Igeponen kann man durch längere Hydrolyse mit starken Mineralsäuren Fettsäuren abspalten und diese nach einer für die Seifen ausgearbeiteten Methode bestimmen. Echte Sulfonate lassen sich nicht hydrolysieren (HINTERMAIER). Zu ihrer Bestimmung wird gewöhnlich die Extraktionsmethode empfohlen, die darin besteht, daß man die alkohollösliche Substanz isoliert und gravimetriert.

Weitere häufig benutzte quantitative Verfahren sind die Titrationsmethoden. Bei der p-Toluidinmethode (FUCHS, HINTERMAIER, MARRON und SCHIFFERLI, STÜPEL und VON SEGESSER) wird die zu untersuchende Substanz mit einer wässrigen Lösung von Toluidin (= p-aminotoluol — hydrochlorid) versetzt. Das sich bildende Komplexsalz wird mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt und mit Natronlauge unter Verwendung von Kresolrot als Indikator titriert. Die Methylenblau- und Bromphenolblaumethode beruhen auf der Reaktion von kation- und anionaktiven Kolloidelektrolyten unter Salzbildung bei Verwendung von Methylen- bzw. Bromphenolblau als Indikator. Eine ausgesprochene Schnellmethode ist die von HINTERMAIER angegebene Trypaflavinmethode. Sie geht von der Beobachtung aus, daß beim Zusammentreffen einer wässrigen Lösung von Sulfonaten mit Trypaflavin das Schaumvermögen derselben zerstört wird, da eine unlösliche Additionsverbindung zwischen Sulfonat und Trypaflavin entsteht. Zu den Titrationsmethoden zählen weiterhin die Ferrocyankalimethode (VON LIPPMANN) und die Benzidinmethode (KLING und PÜSCHEL).

Mit den beschriebenen Methoden ist die Bestimmung des Gesamtgehaltes an WAS in Waschmitteln möglich, wobei nach HINTERMAIER die Extraktionsmethode den übrigen vorzuziehen ist. Soll jedoch eine Differenzierung der meist als Gemische von verschiedenen kapillarktiven Substanzen vorliegenden Waschmitteln durchgeführt werden, so müssen weitere Methoden und Reaktionen angewendet werden. In diesem Zusammenhang sei auf die Arbeiten von WURZSCHMITT und VAN DER HOEVE hingewiesen.

Für die qualitative Analyse haben HEMPEL und HINTERMAIER zur Untersuchung des nach Extraktion mit Alkohol erhaltenen Alkoholunlöslichen folgendes Schema angegeben:



Die alkohollösliche eigentliche WAS wird ebenfalls einem eingehenden Analysengang unterworfen. Zunächst prüft man die Untersuchungslösung durch tropfenweises Einbringen einer klaren, anionaktive Stoffe (z. B. Mersolat) enthaltenden Reagenzlösung auf das Vorhandensein kationaktiver Substanzen, wobei im positiven Fall ein weißer Niederschlag auftritt. Die anionaktiven Substanzen erkennt man durch eine weißlich-gelbe Fällung bei Versetzen des Alkoholextraktes mit einer Zephirol-lösung. Weitere Reaktionen erlauben eine genaue Charakterisierung der einzelnen anion- oder kationaktiven Substanzen. Fallen die genannten Proben negativ aus, so ist an nicht ionogene Stoffe, wie Polyglykoläther, zu denken.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Da in den handelsüblichen Waschmitteln unter den waschaktiven Substanzen besonders die anionaktiven Substanzen eine Rolle spielen, haben wir uns auf die Nachweisbarkeit von drei Hauptvertretern dieser Gruppe beschränkt, die uns die Firma Henkel u. Cie., Düsseldorf, freundlicherweise zur Verfügung gestellt hat:

Natriumalkylbenzolsulfonat (Marlon) = WAS 1  
 Natriumalkylsulfonat (Mersolat) = WAS 2  
 Natriumalkylsulfat (Fewa) = WAS 3

Bei WAS 1 und WAS 2 handelte es sich um ölige Flüssigkeiten, während die WAS 3 als pastenartige Substanz vorlag. Alle drei Substanzen enthielten etwa 30 % Aktivsubstanz.

Bei unseren Versuchen beschränkten wir uns auf einfache und möglichst empfindliche Nachweisverfahren. Hierbei war vor allem an das Schaumvermögen und weiterhin an den Trypaflavintest von HINTERMAIER zu denken. Als sehr einfach und empfindlich erwiesen sich ferner die Fällungsproben mit Säuren, Laugen und verschiedenen Salzlösungen.

## A. Versuche mit waschaktiver Substanz

### 1) Schaumvermögen.

Bei allen drei Lösungen entsteht ein sehr beständiger Schüttelschaum, der noch bis zu einer Verdünnung von 1:300 000 deutlich nachweisbar bleibt.

### 2) Zusatz von Lauge.

Bei Unterschichten mit konzentrierter Natronlauge bildet sich an der Berührungsstelle ein weißer Niederschlagsring, der nach Umschütteln in eine homogene Trübung übergeht. Die Schaumkraft bleibt erhalten. Die Trübung klärt sich bei Erwärmen, fällt nach Erkalten feinflockig aus und setzt sich nach längerem Stehen an der Oberfläche ab. Diese Reaktion wird bis zu einer Verdünnung von 1:2000 bei allen drei Substanzen positiv. Bei Alkoholzusatz löst sich der Niederschlag und tritt nach Abdampfen des Alkohols wieder auf.

### 3) Zusatz von Säure.

Setzt man Salzsäure der WAS 1-Lösung zu, so entsteht ebenso wie mit Natronlauge ein weißer Niederschlagsring. Die nach Umschütteln entstehende Trübung löst sich bei Erwärmen und fällt nach Erkalten wieder aus. Die Schaumkraft wird nicht gestört. Mit Was 2 und WAS 3 kommt dagegen bei Salzsäurezusatz keine positive Reaktion zustande.

### 4) Zusatz von 10%igen Salzlösungen.

Bei Zugabe von Natriumchlorid, Calciumchlorid und Natriumacetat zu den WAS-Lösungen treten Niederschläge auf, die sich bei Erwärmen lösen und nach Erkalten wieder ausfallen. Die mit Bariumchlorid auftretende Fällung bleibt dagegen bei Erwärmen unverändert und setzt sich nach längerem Stehen als Bodensatz ab. Die untere Grenze der Niederschlagsbildung liegt mit Natriumchlorid, Calciumchlorid und Natriumacetat bei 1:1000, mit Bariumchlorid dagegen bei 1:2000. Diese Probe mit Bariumchlorid ist somit ebenso empfindlich wie die Laugenprobe. Durch Zugabe von Alkohol kann der mit allen obigen Salzlösungen entstandene Niederschlag zur Lösung gebracht werden. Mit Ammoniumbromid tritt bei keiner der WAS-Lösungen eine Trübung auf, auch nicht bei stärkerer Konzentration oder bei Erwärmen.

### 5) Zusatz von Trypaflavin.

Die Anwendung der als Rapidmethode von HINTERMAIER beschriebenen Trypaflavinmethode ergab, daß die zwischen WAS und Trypaflavin sich bildende Additionsverbindung nicht nur das Schaumvermögen zerstört, sondern auch als Trübung sichtbar wird. Bei Zutropfen einer 0,25%igen Trypaflavinlösung bildet sich an der Berührungs-

stelle ein orange-gelber Niederschlagsring, der langsam als schlierenartige Trübung nach unten sinkt. Diese Trübung bleibt bei Erhitzen unverändert und ist bis zu einer Verdünnung von 1:2000 zu beobachten.

Bevor wir zu den Untersuchungen über den Nachweis der WAS im Blut übergehen konnten, mußte festgestellt werden, wie sich die Substanzen extrahieren lassen. Zunächst wurde die Extraktion der WAS aus wässriger Lösung versucht.

Nach unseren Untersuchungen eignen sich als Extraktionsmittel für die genannten Substanzen aus Wasser am besten Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Bei Verwendung von Petroläther, Chloroform oder Benzol waren nur Spuren von WAS auszuschütteln.

Mit Alkohol entsteht eine stabile Emulsion, die nur gering schäumt. Auch durch längeres Kochen mit Alkohol wird die WAS nicht verändert (HINTERMAIER). Bei Zugabe von Äther entsteht ebenfalls eine stabile, jedoch stark schäumende Emulsion, die sich erst durch Zentrifugieren, oder durch Zusatz von Lauge oder Säure trennen läßt. Bei neutraler Reaktion entspricht die Ausbeute aus der ätherischen Phase etwa der Hälfte der Ausgangsmenge an WAS, während bei alkalischer oder saurer Reaktion mindestens 80 % in den Äther übergehen. Bei Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff bildet sich eine schäumende Emulsion, die sich durch Ansäuern, Alkalisieren oder Zentrifugieren trennt. Auch hierbei wird eine Ausbeute von etwa 80 % erreicht.

## B. Versuche mit Blut

Nachdem im vorigen Abschnitt das Verhalten der waschaktiven Substanzen allein untersucht wurde, war nun die Frage zu prüfen, in wie weit sich diese Stoffe im Blut nachweisen lassen. In unseren Versuchen haben wir Leichenblut mit wechselnden Mengen WAS versetzt und zunächst untersucht, auf welche Weise sich die Substanzen aus dem Blut am besten extrahieren lassen.

Zuerst wurde geprüft, ob die waschaktive Substanz im entweißten Filtrat nachzuweisen ist. Wir versuchten die Entweißung des Blutes mit Trichloressigsäure, durch Aufkochen oder durch Zusatz von Alkohol, sowie durch Kombination dieser drei Maßnahmen. Es ergab sich jedoch entweder kein klares Filtrat (bei den Versuchen mit Alkohol) oder der negative Ausfall der Reaktionen im Filtrat (Trichloressigsäure) zeigte, daß die Substanz nicht in das Filtrat übergang. Bei Verwendung von 5%iger m-Phosphorsäure anstelle von Trichloressigsäure ließ sich ebenfalls im Filtrat keine WAS nachweisen. Auch Kochen des Blutes mit Alkohol erwies sich nicht als brauchbare Vorbehandlung. In weiteren Versuchen haben wir das Blut mit Kalilauge und Alkohol eine halbe Stunde gekocht und nach dem Erkalten mit Äther extrahiert. Im Extrakt konnte ein kleiner Teil der WAS wiedergefunden werden.

Es zeigte sich somit, daß der größte Teil der Substanz auch bei dieser Behandlung verloren geht. Möglicherweise werden auch die waschaktiven Substanzen durch den Entweißungsprozeß derart verändert, so daß sie

durch die angewendeten Reaktionen nicht mehr nachweisbar sind. Kontrollversuche mit den Substanzen allein, die längere Zeit mit Alkohol und Kalilauge gekocht wurden, zeigten jedoch keinen nennenswerten Verlust an WAS.

In weiteren Versuchen wurde das Blut zuerst im Trockenschrank bei 60 Grad getrocknet, pulverisiert und mit Alkohol am Rückflußkühler gekocht. Die erkaltete Mischung wurde mit Äther ausgeschüttelt. Es ließen sich etwa 10 % der zugesetzten Menge an WAS wiedergewinnen. Gleiche Ergebnisse waren auch dann zu erzielen, wenn das Blut mit Alkohol eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler gekocht, heiß filtriert und nach dem Erkalten mit Äther extrahiert wurde. Dabei ergab es sich, daß die Lösung vor dem Extrahieren alkalisch gemacht werden mußte.

Im einzelnen gingen wir nach folgender Methode vor: 5 ml Leichenblut wurden mit WAS und wenig Wasser vermischt, 40 ml Alkohol zugesetzt, eine Stunde am Rückflußkühler gekocht und sofort heiß filtriert. Nach Erkalten wurde nach Zusatz von derselben Menge Wasser zum Filtrat die Extraktion mit Äther durchgeführt. Nach Abtrennung der ätherischen Phase wurde der Rückstand nach Alkalisieren mit Natronlauge ein zweites Mal ausgeäthert, die beiden Ätherfraktionen vereinigt und zwei- bis dreimal gewaschen, da Reste von Blutfarbstoffen enthalten waren. Bei Emulsionsbildung konnte durch Zugabe von Natriumchlorid oder Natronlauge zum Waschwasser die Trennung erreicht werden. Die Waschwässer wurden noch einmal mit Äther extrahiert, die Ätherauszüge vereinigt und bis auf etwa 10 ml eingengt. Ein Teil wurde zum Sulfatnachweis mit Natriumcarbonat trocken verascht, mit Wasser aufgenommen und nach Ansäuern mit Salzsäure wurde Bariumchlorid zugegeben. Der Rest des Äthers wurde bis zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und zu folgenden Nachweisen verwendet:

a) Zusatz von Trypaflavin: starke Trübung, die von der Oberfläche schlierenartig nach unten sinkt und bei Erhitzen bestehen bleibt.

b) Zusatz von Natronlauge: starke Trübung, die sich bei Erhitzen löst und in der Kälte wieder ausfällt. Nach längerem Stehen setzt sich die Trübung als gröbere Fällung an der Oberfläche ab.

c) Zusatz von Bariumchlorid: starke Fällung, die sich bei Erwärmen nicht löst und sich bei längerem Stehen am Boden absetzt.

Die Prüfung des Schäumens ist bei den Versuchen mit Blut nicht zu verwerten, da auch bei Blindversuchen die mit Wasser aufgenommenen Extraktionsrückstände einen relativ beständigen Schüttelschaum ergaben.

In zahlreichen Versuchen wurde die Nachweisbarkeitsgrenze von WAS im Blut ermittelt. Dabei ergab sich, daß bei allen Substanzen alle Reaktionen noch bei einem Zusatz von 0,03 ml WAS zu 5 ml Blut, d. h. bei einer ca. 200fachen Verdünnung, deutlich positiv ausfielen. Die Grenzkonzentration für die Trypaflavinprobe, und für den Sulfatnachweis lag bei einer 400fachen Verdünnung, für die Laugenprobe dagegen bei einer 250fachen.

In gleicher Weise wurden 25 verschiedene Blutproben von Frischblut und Leichenblut verschiedenen Alters (bis zu zwei Jahren) ohne Zusatz

von WAS untersucht. Der Sulfatnachweis, sowohl direkt als auch nach Veraschen, blieb bei allen Versuchen negativ. Der Alkalitest war bei einem Teil der Fälle schwer zu beurteilen, weil der nach Abdampfen des Äthers mit Wasser aufgenommene Rückstand meist eine leichte Trübung aufwies, so daß eine zusätzliche Trübung durch Natronlauge nicht sicher zu erkennen war. Durch Erwärmen erfolgte jedoch keine Klärung, sondern eine Zunahme der Trübung. Nach heißem Filtrieren blieb die Flüssigkeit auch bei Erkalten völlig klar. Nur bei Trypaflavinzugabe ließ sich in einigen Versuchen eine leichte Trübung nachweisen, die sich jedoch bei Erwärmen löste.

Die Ergebnisse der Blindversuche zeigen somit, daß lediglich die Prüfung des Schaumvermögens bei dem von uns angewendeten Untersuchungsgang zum Nachweis von waschaktiver Substanz nicht brauchbar ist.

Bei der Extraktion der waschaktiven Substanzen aus Blut ist, wie aus allen unseren Untersuchungen hervorgeht, ein erheblicher Verlust nicht zu vermeiden. Es besteht deshalb nur dann Aussicht auf Erfolg, wenn die Konzentration der waschaktiven Substanz in dem Untersuchungsmaterial genügend hoch ist, wie dies beispielsweise im Scheiden- oder Gebärmutterinhalt nach Einspritzung von Waschmittellösungen der Fall ist. Dagegen dürfte in die Blutbahn übergetretene waschaktive Substanz auf diese Weise nicht nachweisbar sein.

## ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden nach einem Überblick über die derzeit handelsüblichen waschaktiven Substanzen Versuche zum einfachen und empfindlichen Nachweis solcher Stoffe durchgeführt. Dabei wurden Natriumalkylbenzolsulfonat (Marlon), Natriumalkylsulfonat (Mersolat) und Natriumalkylsulfat (Fewa) geprüft, da diese am weitesten verbreitet sind. Als brauchbare Reaktionen erwiesen sich das Schaumvermögen, die Fällung mit Lauge, der Sulfatnachweis mit Bariumchlorid und der Trypaflavintest nach HINTERMAIER. Da beim Enteiweißen des Blutes die waschaktive Substanz nicht in das Filtrat übergang, mußten erst verschiedene Extraktionsmethoden geprüft werden, von denen sich Auskochen mit Alkohol, Filtrieren und Extrahieren des Filtrates mit Äther als am günstigsten erwiesen hat. Allerdings konnte auch hierbei eine quantitative Ausbeute bei weitem nicht erreicht werden.

Am Schluß dieser Arbeit möchte ich Herrn Prof. Dr. Dr. E. Weinig für die Überlassung des Themas und die Übernahme des Referates und Herrn Dr. W. Schwerd für die Anregung zu dem Thema und die freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit danken.

## LITERATURVERZEICHNIS

- Adam, W. Über den morph. Nachweis des Seifenabortes. Dtsch. Ztschr. f. ges. gerichtl. Med. 41, 416, 1952.
- Augustin, J. Streckung (Füllung) von Seifen. Seifen-Öle-Fette-Wachse 75, 408, 1949. — Einfluß von Zusätzen auf die Schaumkraft von Seife. Seifen-Öle-Fette-Wachse 79, 76, 1953.
- Beaufays, J. Über einen Fall von Abtreibungsversuch mit Seifenlösung im neunten Schwangerschaftsmonat. Zbl. Gyn. 57, 1592, 1933.
- Bergwein, K. Deutsche Markenseifen und kosmetische Seifen. Seifen-Öle-Fette-Wachse 75, 501, 1949. — Waschaktive Zusätze und ihre praktische Verarbeitung in Fein- und Kernseifen. Seifen-Öle-Fette-Wachse 77, 118, 1951. — Beobachtungen über den Einfluß mersolathaltiger Waschmittel auf verschiedenen Anwendungsgebieten. Seifen-Öle-Fette-Wachse 77, 612, 1951.
- Bickenbach, W. Alkalinekröse des Uterus und der Adnexe nach Einspritzung von Seifenpulverlösungen in den Uterus. Med. Klin. 45, 1663, 1930.
- Bock, A. und Heiter, A. Über die Wirkung der in den graviden Uterus instillierten Seifenlösung. Zbl. f. Gyn. 70, 53, 1948.
- Dech, H. Klinik und Path. des Seifenabortes. Geburtshilfe und Frauenheilk. 57, 1952.
- Dierks, K. Schwere Scheidenverätzung durch Persil nach Abtreibung. Arch. f. Gyn. 130, 813, 1927.
- Faßbender, H. G. Zur path. Anatomie der Seifenvergiftung. Zbl. f. allg. Path. u. path. Anat. 87, 288, 1951.
- Foulon, D. Zelluloseglykolate in der Seifenindustrie. Seifen-Öle-Fette-Wachse 75, 389, 1949.
- Fraenckel, P. Path. Anatomie des kriminellen Abortes. Dtsch. Ztschr. f. ges. gerichtl. Med. 16, 405, 1931.
- Fritz, E. Zur Wirkung in die Gebärmutter eingespritzter Flüssigkeiten im Kreislauf, Dtsch. Ztschr. f. ges. gerichtl. Med. 15, 165, 1930.
- Fuchs, K. Titrimetrische Seifenanalyse. Fette und Seifen 52, 23, 1949.
- Geppert, F. Infarzierung des Uterus und der Adnexe. Mschr. f. Gebh. u. Gyn. 55, 346, 1921.
- Haselhorst, G. Vergiftung mit Seife als Krankheitsbild. Dtsch. med. Wchschr. 73, 337, 1948.
- Haselhorst, G. und Mertens, E. Die Einwirkung von Seife auf Blut innerhalb der Gefäßbahn. Klin. Wchschr. 914, 1934.
- Heiter, A. Der Seifenabort als eigenes Krankheitsbild. Gebh. u. Frauenheilk. 822, 1949.
- Heller, L. Die Therapie der general. Seifenintoxikation. Med. Klin. 44, 1340, 1949. — Chem. physiol. Untersuchungen bei Abtreibungen durch Seifenspülungen. Zbl. f. Gyn. 71, 934, 1949.
- Hempel, H. und Hintermaier, H. Qualitative Analyse organischer Waschrohstoffe und Textilhilfsmittel. Fette und Seifen 57, 185, 1955.
- Hetzer, J. Die verschiedenen Typen der Netzer. Seifen-Öle-Fette-Wachse 75, 121, 1949.

- Hintermaier, A. Die Bestimmung der akt. Bestandteile von Waschmitteln. Fette und Seifen 42, 11, 1941; 52, 689, 1950. — Bestimmungsmethode für Tylose bzw. Relatin in Waschpulvern. Fette und Seifen 51, 368, 1944. — Über die Nomenklatur von schwefelhaltigen waschaktiven Substanzen. Fette und Seifen 54, 780, 1952. — Zusammensetzung und Untersuchung moderner Waschmittel. Ztschr. Lebensmitteluntersuchung und Forschung 88, 316, 1948; Ref. Fette und Seifen 52, 125, 1950.
- Hoeve, van der A. Die Analyse von Textilhilfsmitteln. Jour. Soc. Dyers Colourists 70, 145, 1954.
- Kelber, L. C. Aktuelle Fragen bei der Fabrikation von Seifen und Waschmitteln. Seifen-Öle-Fette-Wachse 75, 495, 1949. — Analyse und Gebrauchswertbestimmung von Seifen und Waschmitteln. Fette und Seifen 53, 353, 1951.
- Kling, G. und Püschel, H. Zitat bei Hintermaier. Melliand Textilber 15, 21, 1934.
- Lindner, K. Über Alkylarylsulfonate. Fette und Seifen 53, 213, 1951. — Die Bedeutung der anhydrischen Phosphate für die Seifen- und Waschmittelindustrie. Seifen-Öle-Fette-Wachse 76, 133, 1950. — Faserschonende Waschmittel und Waschgrundstoffe. Seifen-Öle-Fette-Wachse 77, 612, 1951. — Waschmittel und ihre Zusammensetzung. Seifen-Öle-Fette-Wachse 72, 174, 1946.
- Lippmann, v. G. Zitat bei Hintermaier. Fette und Seifen 52, 689, 1950.
- Manneck, H. Die Herstellung von geformten Waschmitteln. Seifen-Öle-Fette-Wachse 72, 176, 1946. — Mersol und Mersolat. Seifen-Öle-Fette-Wachse 74, 73, 124, 148, 1948. — Die Verarbeitung von Kunststoffen in der Seifenindustrie. Seifen-Öle-Fette-Wachse 74, 239, 1948. — Die Mersole und Mersolate. Seifen-Öle-Fette-Wachse 73, 21, 163, 182, 1947.
- Marron, G. und Schifferli, J. Zitat bei Hintermaier. Ind. Engng. Chem. analyt. Edit. 18, 49, 1946.
- Martens, K. H. Ein Überblick über die Darstellung von Fettalkoholen. Seifen-Öle-Fette-Wachse 78, 601, 1952.
- Muller, A. et Patoir, A. Note sur la caracteris. des traces de savon. Ann. de med. leg. 3, 504, 1923.
- Polano, O. Über kriminelle Schwangerschaftsunterbrechung mittels Seifenlösungen. Münch. Med. Wchschr. 73, 1317, 1926.
- Rordorf, G. Glykoläther als Seifenzusatzmittel. Seifen-Öle-Fette-Wachse 77, 541, 1951.
- Runge, H. Alkalkinektose des Uterus und der Adnexe, ein bisher niemals beschriebenes Krankheitsbild. Zbl. f. Gyn. 51, 1562, 1927.
- Schneider, W. Zur Frage der Hautverträglichkeit neuartiger Kunstharzfüllstoffe für Seifen. Dtsch. Med. Wchschr. 74, 741, 1949.
- Stawitz, J. Tylose bei der Herstellung von Seifen. Seifen-Öle-Fette-Wachse 78, 367, 1952. — Tylose HBR bei der Herstellung pulverförmiger Waschmittel. Seifen-Öle-Fette-Wachse 79, 364, 390, 1953.
- Stüpel, H. Waschmittelkompositionen aus Seife und verschiedenen synthetischen Rohstoffen. Fette und Seifen 53, 627, 1951. — Die quantitative Bestimmung waschaktiver Substanzen. Chemiker-Zeitung 76, 252, 1952. — Analytik und Gebrauchswertbestimmung synthetischer Abwasch-, Wasch- und Reinigungsmittel. Seifen-Öle-Fette-Wachse 78, 1, 1952. — Kondensierte Phosphate als Aufbaustoffe für synthetische Waschmittel. Seifen-Öle-Fette-Wachse 79, 537, 570, 592, 620, 1953. — Über den Aufbau der neueren synthetischen Waschmit-

- tel. Textil-Praxis 6, 519, 1951; Ref. Chem. Zbl. 28, 18, 1951. — Nomenklatur und Begriffsbestimmung auf dem Gebiet der Waschmittelchemie. Seifen-Öle-Fette-Wachse 78, 599, 628, 1952.
- Stüpel, H. und Segesser, v. A. Die quantitative Bestimmung anionogenaktiver Kolloidelektrolyte mit p-Toluidin. Fette und Seifen 53, 260, 327, 1951.
- Tegeder, F. Die modernen Waschmittel. Seifen-Öle-Fette-Wachse 78, 316, 1952.
- Tilcher, O. Über das path. anat. Bild der Seifennekrose des Uterus. Virch. Arch. 284, 817, 1932.
- Tosetti, P. Ein Beitrag zum kriminellen Abort. Ztschr. f. Gebh. u. Gyn. 79, 445, 1917.
- Uhl, O. Die Eigenschaften synthetischer und seifenhaltiger Waschpulver mit und ohne Sauerstoff. Fette und Seifen 53, 84, 354, 1951. — Über den Gebrauch von Aufhellern. Fette und Seifen 53, 545, 1951. — Über die Entwicklung der Waschmittel und der Waschtechnik. Seifen-Öle-Fette-Wachse 77, 375, 1951. — Über verschiedene fettfreie waschaktive Substanzen im Weißwaschprozeß. Seifen-Öle-Fette-Wachse 76, 137, 155, 1950.
- Weigand, H. Neuzeitliche Wasch- und Reinigungsmittel. Die Umschau 17, 519, 1955.
- Widaly, C. Die Bestimmung der waschaktiven Substanz als Betriebskontrolle. Seifen-Öle-Fette-Wachse 78, 143, 1952. — Aufbau und Zusammensetzung von Waschpulvern. Seifensiederzeitung 72, 75, 1946. — Waschrohstoffe. Seifen-Öle-Fette-Wachse 76, 157, 1950.
- Wurzschnitt, B. Die Beurteilung der synthetischen Waschmittel vom Standpunkt des Waschmittelherstellers und des Verbrauchers. Fette und Seifen 53, 209, 1951. — Systematik und qualitative Untersuchung kapillaraktiver Substanzen. Ztschr. f. analyt. Chem. 130, 105, 1950.

### Lebenslauf

Am 25. April 1931 wurde ich, Hela Leipold, geb. Meyer, als Tochter des Facharztes für Hals-Nasen-Ohrenkrankheiten, Dr. med. Heinrich Meyer und seiner Ehefrau Dr. phil. Elisabeth Meyer-Spreckels in Fürth geboren.

Von 1937 bis 1941 besuchte ich die Volksschule und von 1941 bis 1949 die Oberrealschule für Mädchen in Fürth, die ich am 14. Juli 1949 mit dem Abitur abschloß.

Im Sommersemester 1950 begann ich das Studium der Medizin an der Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen und beendete es mit dem medizinischen Staatsexamen am 3. August 1955.

Seit 18. Dezember 1954 bin ich mit dem Arzt Dr. med. Manfred Leipold verheiratet.

